

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP 04 00 8749.6  
Your Ref.: K 1515 EP

PUBLICATION NUMBER : 2002121117  
PUBLICATION DATE : 23-04-02

APPLICATION DATE : 16-10-00  
APPLICATION NUMBER : 2000314619

APPLICANT : SEIWA KASEI:KK;

INVENTOR : ADACHI TAKASHI;

INT.CL. : A61K 7/06 A61K 7/11

TITLE : FORMULATING AGENT FOR COSMETIC

**BEST AVAILABLE COPY**

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a formulating agent for a cosmetic comprising a copolymer composition having excellent characteristics of both a polypeptide and a silicone compound, provided with characteristics based on a silane compound, forming a strong coating film by heating.

SOLUTION: This formulating agent for a cosmetic comprises a silylated peptide-silane compound copolymer composition obtained by subjecting one or more kinds silylated peptides containing two or more hydroxy groups directly bonded to a silicon atom and one or more kinds of silane compounds to produce two or more hydroxy groups directly bonded to a silicon atom by hydrolysis in a composition ratio of 5:1 to 1:1 to condensation polymerization.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-121117  
(P2002-121117A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

|                           |      |              |              |
|---------------------------|------|--------------|--------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テームコード* (参考) |
| A 6 1 K 7/06              |      | A 6 1 K 7/06 | 4 C 0 8 3    |
| 7/11                      |      | 7/11         |              |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-314619 (P2000-314619)

(22) 出願日 平成12年10月16日 (2000. 10. 16)

(71) 出願人 00014/213  
株式会社成和化成  
大阪府東大阪市布市町 1 丁目 2 番14号

(72) 発明者 吉岡 正人  
大阪府東大阪市布市町 1 丁目 2 - 14 株式  
会社成和化成内

(72) 発明者 後藤 信行  
大阪府東大阪市布市町 1 丁目 2 - 14 株式  
会社成和化成内

(72) 発明者 内田 咲子  
大阪府東大阪市布市町 1 丁目 2 - 14 株式  
会社成和化成内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品配合剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリペプチドとシリコン化合物の優れた特性を併有し、さらにシラン化合物に基づく特性が付与され、加熱によって強固な被膜を形成する共重合組成物よりなる化粧品配合剤を提供する。

【解決手段】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮重合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物で化粧品配合剤を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮重合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物からなることを特徴とする化粧品配合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物よりなる化粧品配合剤に関し、さらに詳しくは、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基を2個以上生じるシラン化合物の加水分解物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮重合させることによって得られ、シリル化ペプチドに基づく特性の上にさらにシラン化合物に基づく特性が付加されたシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物よりなる化粧品配合剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、化粧品に、ポリペプチドとシリコンオイル（有機シリコン化合物）を配合してポリペプチドの有する毛髪への収着作用、皮膚刺激の緩和作用、造膜による保護作用や保湿作用などと、シリコンオイルによる艶・光沢の付与作用、撓水性付与作用などを発揮させることが試みられてきた。

【0003】しかしながら、シリコンオイルは、本来、疎水性（親油性）物質であり、親水性のポリペプチドとは相溶しにくく、水溶性化粧品には乳化剤を併用して配合しているが、乳化安定性に欠け、化粧品としての商品価値が損なわれやすいという問題があり、さらに、化粧品に使用した場合、先にシリコンオイルと接触した部分にはポリペプチドが付着しにくく、その逆に、先にポリペプチドと接触した部分にはシリコンオイルが付着しにくいため、両者の特性を十分に発揮させることができないという問題があった。

【0004】そのため、シリコンに親水性を付与する目的でポリオキシアルキレン基を導入したポリオキシアルキレン変性シリコンが水溶性化粧品に利用されているが、ポリペプチドとは異なり、イオン性を有しないため毛髪や皮膚に吸着しにくいという問題があった。

【0005】そこで、本発明者らは、それらの問題を解決するため、ペプチドのアミノ基に、ケイ素原子をただ一つ含む官能基を共有結合させたシリル化ペプチドを水系溶媒中で製造し（特開平8-59424号公報、特開平8-67608号公報）、化粧品基材や繊維処理剤の

配合剤として使用することができるようになってきた。

【0006】しかしながら、このシリル化ペプチドでは、毛髪や皮膚への収着性はよいが、ペプチド鎖に結合するシリル基が少ないため、伸展性やなめらかさの付与作用という点ではシリコンオイルより劣るという問題があった。

【0007】そこで、本発明者らは、このシリル化ペプチドと加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基を少なくとも2個生じるシラン化合物を水溶液中で縮重合させたシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を製造し（特開平11-286550号公報、特開2000-007785号公報）、シリル化ペプチドの欠点である伸展性やなめらかさの付与作用の改善を計ってきた。

【0008】しかしながら、このシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は伸展性やなめらかさの付与作用には優れるが、水に難溶〜不溶で透明化粧品には配合しにくいという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、ポリペプチドの優れた特性の上にシリコン化合物の優れた特性を有し、水に可溶性で水系の透明化粧品に配合でき、しかも有機溶媒などを使用せずに水系で容易に製造できるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を化粧品配合剤として提供することを目的とする。

【0010】

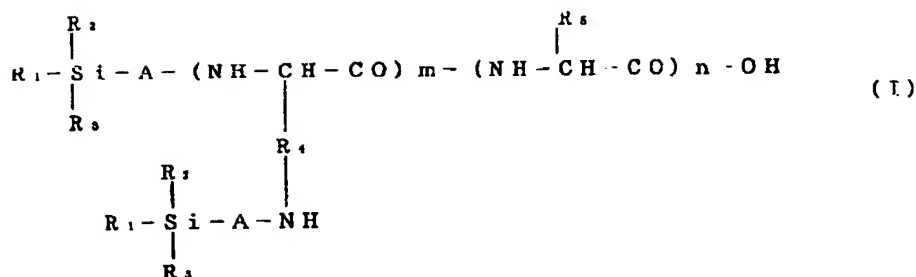
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドの1種以上と加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上とを組成比で5:1~1:1の範囲内で水溶液中で縮重合させて得られるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、シリル化ペプチドに基づく特性とシラン化合物に基づく特性を併有し、しかもこのシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は水溶性を有するため透明化粧品に配合でき、さらに、このシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、加熱することにより強固な被膜を形成し、皮膚や毛髪に対する保護効果、毛髪に対するセット効果に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【発明の実施の形態】上記のケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドとしては、その合成時からケイ素原子に直結する2個の水酸基を有し、下記一般構造式（I）

【0012】

【化1】

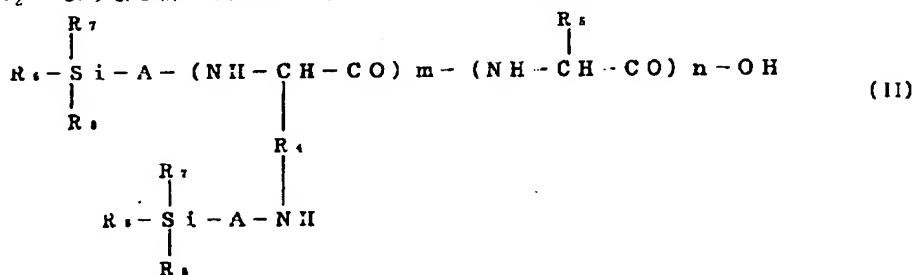


【0013】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ のうち少なくとも2個は水酸基で、残りは炭素数1～3のアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く側鎖の残基を示し、 $\text{R}^5$ は $\text{R}^4$ 以外のアミノ酸側鎖を示し、 $\text{A}$ は結合手で $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ および $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ よりなる群から選ばれる少なくとも

も1種の基を表し、 $m$ は0～500、 $n$ は0～500、 $m+n$ は1～500である（ただし、 $m$ および $n$ はアミノ酸の数を示すのみで、アミノ酸配列の順序を示すものではない）〕で表される状態で得られるものと、下記の一般構造式(II)

【0014】

【化2】



【0015】〔式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、ハロゲン基、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は同一でもよく、それぞれ異なってもよいが、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち少なくとも2個はアルコキシ基またはハロゲン基であり、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{A}$ 、 $m$ および $n$ は前記一般構造式(I)に同じである〕で表されるシリル化合物を加水分解して得られるものとがあり、上記一般構造式(I)および一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドは、特開平8-59424号公報、特開平8-67608号公報、特開平7-223921号公報、特開平7-228508号公報などに開示の方法で水溶液中で容易に合成できる。

【0016】上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 $\text{R}^4$ は側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸の末端アミノ基を除く側鎖の残基であるが、上記のような側鎖の末端にアミノ基を有する塩基性アミノ酸としては、例えば、リシン、アルギニン、ヒドロキシリシンなどが挙げられる。また、 $\text{R}^5$ は $\text{R}^4$ 以外のアミノ酸側鎖を示すが、そのようなアミノ酸としては、例えば、グルタミン酸、アスパラギン酸、アラニン、セリン、トレオニン、バリン、メチオニン、ロイシン、イソロイシン、チロシン、フェニルアラニン、プロリン、ヒドロキシプロリンなどが挙げられる。

【0017】一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドにおいて、 $m$ は0～500、好ましくは0より大き

く200以下( $0 < m \leq 200$ )、より好ましくは0より大きく50以下( $0 < m \leq 50$ )、さらに好ましくは0より大きく10以下( $0 < m \leq 10$ )であり、 $n$ は0～500、好ましくは0より大きく200以下( $0 < n \leq 200$ )、より好ましくは1～100、さらに好ましくは2～40であり、 $m+n$ は1～500、好ましくは1～200、より好ましくは2～100、さらに好ましくは3～50である。

【0018】すなわち、 $m$ が上記範囲より大きくなると、側鎖のアミノ基に結合するシリル官能基が増え、ペプチド本来の毛髪への収着作用が減少し、 $n$ が上記範囲より大きくなると、ペプチド部分に対するシリル官能基部分の割合が少なくなって、シリル官能基部分の有する特性を十分に発揮することができなくなり、 $m+n$ が上記範囲より大きくなると、ペプチドとしての毛髪への収着性や浸透性が低分子量のペプチドに比べて減少する上に、保存中に凝集しやすくなり、保存安定性が低下する。なお、上記の $m$ 、 $n$ や $m+n$ は、理論的には整数であるが、ペプチド部分が後述するような加水分解ペプチドである場合は、該加水分解ペプチドが分子量の異なるものの混合物として得られるため、測定値は平均値になる。

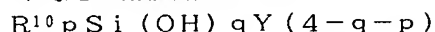
【0019】上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドに使用されるペプチド類にはアミノ酸、ペプチドなどが含まれ、アミノ酸としては、例えば、アラニ

ン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、システイン酸、トリプトファン、ヒドロキシプロリン、ヒドロキシリシン、O-ホスホセリン、シトルリンなどが挙げられる。

【0020】上記ペプチドとしては、天然ペプチド、合成ペプチド、タンパク質（蛋白質）を酸、アルカリ、酵素またはそれらの併用で部分加水分解して得られる加水分解ペプチドなどが挙げられる。

【0021】天然ペプチドとしては、例えば、グルタチオン、バシトラシンA、インシュリン、グルカゴン、オキシトシン、バソプレシンなどが挙げられ、合成ペプチドとしては、例えば、ポリグリシン、ポリリシン、ポリグルタミン酸、ポリセリンなどが挙げられる。

【0022】加水分解ペプチドとしては、例えば、コラーゲン（その変成物であるゼラチンも含む）、ケラチン、絹フィブロイン（シルク）、セリシン、カゼイン、コンキオリン、エラスチン、鶏、あひるなどの卵の卵黄タンパク（蛋白）、卵白タンパク、大豆タンパク、小麦タンパク、トウモロコシタンパク、米（米糠）タンパク、ジャガイモタンパクなどの動植物由来のタンパク、



〔式中、pは0から2の整数で、qは2から4の整数、 $p+q \leq 4$ で、 $R^{10}$ は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基または水素原子であり、p個の $R^{10}$ は同じでもよく、異なってもよい。〔4-q-p〕個のYはアルコキシ基およびシロキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基である〕で表されるシラン化合物になる。なお、上記一般構造式(III)および(IV)におけるp、(4-p)、q、(4-q-p)は下付け文字である。

【0024】このような一般構造式(III)で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジ

あるいは、サッカロミセス属、カンディダ属、エンドミコプシス属の酵母菌や、いわゆるビール酵母、清酒酵母といわれる酵母菌より分離した酵母タンパク、キノコ類（担子菌）より抽出したタンパク、クロレラより分離したタンパクなどの微生物由来のタンパクを酸、アルカリ、酵素またはそれらの併用で部分的に加水分解して得られるペプチドが挙げられる。

【0023】本発明の化粧品配合剤であるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドの1種以上に、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物の1種以上を縮重合させて得られるが、このように加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物としては、例えば、下記の一般構造式(III)



〔式中、pは0から2の整数で、 $R^9$ は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基または水素原子であり、p個の $R^9$ は同じでもよく、異なってもよい。〔4-p〕個のXは水酸基、アルコキシ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基である〕で表されるシラン化合物が挙げられ、このシラン化合物は加水分解によって下記の一般構造式(IV)



メチルオクタデシル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウムクロライド、3-(トリメトキシシリル)プロピルポリオキシエチレン(10)エーテル、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシランなど、および、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクロキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのシランカップリング剤に、蛋白質、アルキル基、ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシプロピレンエーテル、アクリル系ポリマー、ポリエステル、樹脂酸、染料、紫外線吸収剤、防腐剤、抗菌剤、アルキルアンモニウム、芳香環などを結合させたものなどが挙げられる。

【0025】つぎに、ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドと、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物との縮重合反応について説明するが、その説明にあたり、上記ケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドとしては一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドまたは一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドを代表させて説明し、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が2個以上生じるシラン化合物としては一般構造式(III)で表されるシラン化合物を代表させて説明する。

【0026】上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドと一般構造式(III)で表されるシラン化合物との反応は、例えば、まず、上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドの水溶液を塩酸や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液で塩基性側に調整し、その中に一般構造式(III)で表されるシラン化合物を滴下することにより、上記シラン化合物のアルコキシ基やハロゲン基などが加水分解してケイ素原子に直結する水酸基を2個以上有する一般構造式(IV)で表されるシラン化合物になり、その後、中和することによって、一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドの水酸基と一般構造式(IV)で表されるシラン化合物の水酸基とが縮重合して共重合組成物が得られる。上記のように、一般構造式(III)で表されるシラン化合物から一般構造式(IV)で表されるシラン化合物への加水分解は、一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドとの縮重合時に行われるので、上記一般構造式(III)で表されるシラン化合物の加水分解を上記縮重合系とは別の系で行う必要はない。

【0027】また、一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドは、前記のように、加水分解によって一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドになるものであるが、反応に際しては、この一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドを用いる場合は、一般構造式(II)

で表されるシリル化ペプチドの水溶液を塩酸や硫酸で酸性側に調整するか、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液で塩基性側に調整すると、シリル基に結合するアルコキシ基やハロゲン基が加水分解を起こして水酸基になり、一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドになるので、その後は上記と同様にその中に上記一般構造式(III)で表されるシラン化合物を滴下することにより、上記一般構造式(III)で表されるシラン化合物のアルコキシ基やハロゲン基などが加水分解して一般構造式(IV)で表されるシラン化合物になり、その後、中和することによって、シリル化ペプチドの水酸基と一般構造式(IV)で表されるシラン化合物の水酸基とが縮重合して共重合組成物が得られる。上記のように、一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドを用いる場合も、その加水分解は酸性側に調整するか、または塩基性側に調整することによって行うことができるので、一般構造式(II)で表されるシリル化ペプチドから一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドへの加水分解も、上記のシリル化ペプチドと一般構造式(III)で表されるシラン化合物とを縮重合させるときの反応系と同じ系で行うことができ、別の系で行う必要はない。

【0028】加水分解反応は、一般にpH2~3で良好に進行するが、一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドによっては酸性側で不溶物が生じやすいものがあり、その際にはpH10~11で行うのが好ましい。一般構造式(III)で表されるシラン化合物としてアルコキシシラン化合物を用いるときはpH調整は該シラン化合物の滴下前のみでよいが、一般構造式(III)で表されるシラン化合物としてハロゲン化シラン化合物を用いて塩基性側で反応する場合は反応中にpHが下がるので、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などを添加してpHを10~11に保つ必要がある。また、一般構造式(III)で表されるシラン化合物としてアミノシラン化合物を用いて酸性側で反応する場合は反応中にpHが上がるので、希塩酸や希硫酸などを添加してpHを2~3に保つ必要がある。

【0029】反応温度は低すぎると反応が進行しにくく、高すぎると上記一般構造式(III)で表されるシリル化合物のアルコキシ基やハロゲン基が急激に加水分解するので、30~60℃が好ましい。また、反応時間は、反応量によっても異なるが、上記一般構造式(III)で表されるシラン化合物を30分~2時間かけて滴下し、その後1~6時間攪拌を続けるのが好ましい。

【0030】加水分解反応の終了時点では、反応溶液が酸性または塩基性のため一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドや一般構造式(III)で表されるシラン化合物は解離しているので、反応溶液が酸性側の場合は水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を添加し、反応溶液が塩基性側の場合は希塩酸や希硫酸などの酸水溶液を添加し攪拌して溶液を中

和する。この中和によって縮重合が進み目的とするシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が得られるが、中和後の攪拌は2～20時間程度が好ましい。

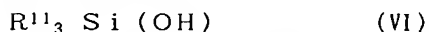
【0031】本発明の化粧品配合剤であるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は上記のように製造されるが、水酸基を2個以上有するシリル化ペプチドと水酸基を2個以上生じるシラン化合物の反応に際して、反応割合を組成比で、シリル化ペプチド：シラン化合物＝5：1～1：1の範囲内で反応させるが、これは、シリル化ペプチドに対するシラン化合物の反応割合が組成比で5：1以下では、シリル化ペプチドとシラン化合物の縮重合が進みにくく、被膜形成能が低下するためであり、逆にシラン化合物の反応割合が組成比で1：1以上になると生じるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水溶性が乏しくなり、水溶性透明化粧料に配合しにくくなるからである。

【0032】上記のようにして得られたシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物はそのまま化粧品配合剤として使用できるが、共重合組成物の末端のシリル基には水酸基が残っているので、さらに加水分解によって水酸基が1個生じるシラン化合物を付加させてもよい。

【0033】そのような加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が1個生じるシラン化合物としては、例えば、下記の一般構造式(V)



〔式中、3個の $R^{11}$ は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基であり、3個の $R^{11}$ は同じでもよく、異なってもよい。Zは水酸基、アルコキシ基、ハロゲン基、カルボキシ基およびアミノ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基である〕で表されるシラン化合物が挙げられ、このシラン化合物は加水分解によって下記の一般構造式(VI)



〔式中、3個の $R^3$ は炭素原子がケイ素原子に直接結合する有機基であり、3個の $R^{11}$ は同じでもよく、異なってもよい〕で表されるシラン化合物になる。

【0034】このような一般構造式(V)で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、ジメチルビニルクロロシラン、n-ブチルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、tert-ブチルジフェニルクロロシラン、オクタデシルジメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、トリ-n-ブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリ-n-プロピルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリメチルシリルアイオダイド、ジメチルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランなどが挙げられる。

【0035】また、このほかにも、ヘキサメチルジシラ

ザンやヘキサメチルジシロキサンのようなケイ素原子を2個有するシリル化合物も、加水分解によってケイ素原子に直結する水酸基が1個生じるので使用することができる。

【0036】このようなシラン化合物は一般構造式(V)から明らかなように、ケイ素原子に直結する反応基が一つであるため、それを加水分解して得られる一般構造式(VI)で表されるシラン化合物は、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物中に存在する水酸基と反応して、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物中の水酸基を減少させ、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物が保存中に縮重合するのを防止する。すなわち、この一般構造式(V)で表されるシラン化合物を加水分解して得られる一般構造式(VI)で表されるシラン化合物を反応させることによって、保存安定性のよいシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物にすることができる。また、上記一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドと上記一般構造式(III)で表されるシラン化合物との反応において、溶液を中和して縮重合反応させる工程中に上記一般構造式(VI)で表されるシラン化合物を反応させると、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の分子量をコントロールすることができる。

【0037】シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物と一般構造式(V)で表されるシラン化合物との反応は、例えば、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水溶液中に一般構造式(V)で表されるシラン化合物を滴下することにより、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物の水酸基に一般構造式(VI)で表されるシリル化合物の水酸基が結合する。

【0038】ただし、上記一般構造式(V)で表されるシラン化合物においてZがハロゲン基のシラン化合物は加水分解性がよいので、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物水溶液中に上記一般構造式(V)で表されるシラン化合物を直接滴下することによって上記反応は進行するが、上記一般構造式(V)で表されるシラン化合物でZがアルコキシ基のものや、ヘキサメチルジシロキサンなどのケイ素原子が2個のシラン化合物では反応性がやや低いため、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物水溶液のpHを2～3に調整しておき、それらのシラン化合物を滴下する必要がある。

【0039】シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物と上記一般構造式(V)で表されるシラン化合物との反応温度は30～60℃が好ましい。また、反応時間は、反応量によっても異なるが、一般構造式(V)で表されるシラン化合物の滴下に30分～2時間、その後の攪拌は1～6時程度が好ましい。

【0040】攪拌終了後、反応溶液を水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で中和し、さらに2～10時間程度攪拌を続けて反応を完

結させることによって、シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物が得られる。

【0041】前記の中和反応終了後、反応液はpHを調整した後、液体のままあるいは粉末化して化粧品や繊維処理剤などへの配合剤として使用に供され、また、必要に応じて、イオン交換樹脂、透析膜、電気透析、ゲル濾過、限外濾過などによって精製した後、液体のままあるいは粉末化して使用に供される。

【0042】上記の反応によって得られるシリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物は、次の組成式

$(R^{11}R^{12}R^{13}SiO_{1/2})_a(R^{14}R^{15}SiO)_b$   
 $(R^{16}SiO_{3/2})_c(SiO_2)_d(R^{17}O_{1/2})_e$   
 [式中 $R^{11} \sim R^{13}$ はケイ素原子に直接炭素原子が結合する有機基であり、 $R^{14} \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つは結合手A(結合手Aは $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_3OCH_2CH(OH)CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3S-$ 、 $-(CH_2)_3NH-$ または $-(CH_2)_3OCOCH_2CH_2-$ などの基を示す)を介してペプチドを結合するシリル化ペプチドからシリル官能基部分を除いた残基で、残りは水素原子、炭素数1~18のアルキル基、フェニル基または結合手C(結合手Cは結合手Aに同じ)を介してシリル官能基に結合し得る化合物のシリル官能基部分を除いた残基を表し、それぞれ異なっているいてもよく、また同じでもよく、 $R^{17}$ は水素原子または低級アルキル基を表す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ はそれぞれ0以上の整数で、 $2 \leq b+c+d$ でかつ $a+e \leq c+2d+2$ を満たす数値を示す]で表される。

【0043】本発明のシリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物からなる化粧品配合剤が配合される化粧品としては、たとえば、シャンプー、ヘアリンス、枝毛コート、パーマメントウェーブ用第1剤および第2剤、ヘアクリーム、ヘアコンディショナー、セットローション、ヘアカラー、ヘアトリートメントリンス、液体整髪料、ヘアパック、養毛・育毛剤などの毛髪化粧品、化粧水、アフターシェーブローション、シェービングフォーム、バニシングクリーム、クレンジングクリーム、エモリエントクリーム、モイスチャークリーム、ハンドクリーム、洗顔フォームなどの各種クリーム、脱毛剤、フェイスパック、乳液、洗顔料、ボディーシャンプー、各種石鹸、メイキャップ用品、日焼け止め用品など各種化粧品に利用が可能であるが、加熱により重合して強固な被膜を形成するので、ヘアリンス、枝毛コート、ヘアクリーム、ヘアコンディショナー、セットローション、整髪料などの毛髪化粧品に使用するのが特に好ましい。

【0044】そして、上記シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物からなる化粧品配合剤の配合量としては、化粧品中0.1~30重量%、特に1~20重量%程度にするのが好ましい。すなわち、シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物の化粧品中への配合量が上記範囲より少ない場合は、毛髪上に被膜を形成して毛髪

に艶や潤いを付与したり、毛髪を保護したり、櫛通り性を改善する効果が充分に発現せず、また、シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物の化粧品中への配合量が上記範囲より多くなっても、それに伴う効果の増加がみられず、むしろ毛髪や皮膚にべとつきを生じるおそれがある。

【0045】また、上記化粧品に、シリル化ペプチドーシラン化合物共重合組成物からなる化粧品配合剤と併用して配合できる成分としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸エタノールアミン、ポリオキシエチレン(2EO)ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン(なお、EOはエチレンオキサイドで、EOの前の数値はエチレンオキシドの付加モル数を示す)、ポリオキシエチレン(3EO)アルキル(炭素数11~15のいずれかまたは2種以上の混合物)エーテル硫酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン(3EO)トリデシルエーテル酢酸、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸ザルコシンナトリウム、コラーゲン、ケラチン、フィブロイン、カゼイン、大豆、小麦、トウモロコシなどの動植物由来のタンパク加水分解物や酵母、キノコ類などの微生物由来のタンパク加水分解を炭素数8~20の脂肪酸でアシル化したアシル化加水分解タンパクまたはその塩、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12~15)エーテルリン酸(8~10EO)ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸イセチオン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤、2-アルキル(炭素数12~15)-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル-DL-ピロリドンカルボン酸塩、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、N-アルキル(炭素数12~18)ジメチルアミノ酢酸ベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12~14)エーテル(7EO)、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、アルキルグルコシド、アルキルポリグリコシドなどのノニオン性界面活性剤、カチオン化セルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロースなどのカチオン性ポリマー、両性ポリマー、アニオン性ポリマーなどの合成ポリマー、動植物油、炭化水素類、エステル油、高級アルコール類などの油剤、ポリサッカライドまたはその誘導体、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリンなどの湿潤剤、エタノール、プロピルアルコールな



どの低級アルコール類、L-アスパラギン酸ナトリウム、D-アラニン、L-アルギニン、L-システインなどのアミノ酸、コラーゲン、ケラチン、フィブロイン、カゼイン、大豆、小麦、トウモロコシなどの動植物由来のタンパクや酵母、キノコ類などの微生物由来のタンパクを加水分解した加水分解ペプチドおよびそれらの四級化誘導体、エステル誘導体、動植物抽出物、防腐剤、香料などを挙げることができるが、これら以外にも本発明の効果を損なわない範囲で適宜他の成分を添加することができる。

【0046】また、本発明の化粧品配合剤であるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、鎖状または環状のメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、アミノ変成シリコンオイルなどのシリコンオイルを併用した場合に、それらシリコンオイルの乳化安定性を向上させるとともに、シリコンオイルの作用を増加させることができる。

【0047】

【発明の効果】本発明の化粧品配合剤であるシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物は、一般構造式(I)で表されるシリル化ペプチドに基づく優れた特性と一般構造式(III)で表されるシラン化合物に基づいて付加された優れた特性を併有し、これを毛髪化粧品や皮

膚化粧品に配合するときは、毛髪に艶や潤いを付与し、毛髪の櫛通り性を改善し、かつ毛髪の枝分かれを防止し、皮膚に艶や潤いを付与し、かつ皮膚をなめらかにし、なかでも、シャンプーなどの洗浄剤に配合したときには、泡を軟らかい感触にし、使用後の毛髪や皮膚をなめらかにするなどの特性を有している。

【0048】さらに、このシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物からなる化粧品配合剤は、加熱により重合が進み、強固な被膜を形成するので、毛髪化粧品に配合するときは、毛髪にセット性を付与し、保護する効果に優れる。

【0049】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例に先立ち、実施例で使用するゲル濾過分析の条件、赤外線吸収スペクトル分析の測定条件について記す。また、以下の実施例などにおいて溶液や分散液の濃度を示す%は重量%である。

【0050】〔ゲル濾過分析〕ゲル濾過分析は下記の条件で行った。なお、分析結果は図に表示するが、得られた共重合組成物の結果を実線で、原料のシリル化ペプチドの結果を破線で示す。

【0051】

分析カラム：東ソー（株）製 TSK gel G3000PW (7.5mm ID×30cm)

溶離液：0.1Mリン酸緩衝液(pH6.8)+0.3MNaCl水溶液

溶出速度：0.9ml/min

検出器：UV検出器、280nm

標準試料：γ-グロブリン (MW155,000)

牛血清アルブミン (MW 67,000)

オボアルブミン (MW 45,000)

β-ラクトグロブリン (MW 16,800)

チトクロームC (MW 12,000)

アプロチニン (MW 6,500)

【0052】〔赤外線吸収スペクトル分析〕赤外線吸収スペクトル分析の測定には、(株)島津製作所製FT-IR8200PC(以下、FT-IRという)を用い、試料を凍結乾燥により粉末化し、KBr錠剤法によって測定した。

【0053】実施例1

シリル化加水分解コラーゲンとメチルトリエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物(当量比=1:0.7:0.2当量)の製造

【0054】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解コラーゲン(N-[2-ヒドロキシー-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解コラーゲン)(加水分解コラーゲンの数平均分子量は約1500)200.3gと18%塩酸5.0gを入れておき、シリル化加水分解コラーゲンに対して0.7当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工

業製KBE-13(商品名)〕1.38gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04(商品名)〕0.46gを加えた後、マグネチックスターラーで55℃で3時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液4.8gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、55℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を濾過して不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が10%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を205.5g得た。

【0055】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分析の結果を図1に示すが、図1から明らかなように、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分子量約20000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約

85000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解コラーゲンとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0056】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解コラーゲンをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250cm<sup>-1</sup>付近のSi-CH<sub>3</sub>に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm<sup>-1</sup>付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

#### 【0057】実施例2

シリル化加水分解コラーゲンとメチルトリエトキシシランの加水分解物との共重合組成物（当量比=1:0.2）の製造

【0058】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解コラーゲン（N-[2-ヒドロキシ-3-(3'-トリヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解コラーゲン）（加水分解コラーゲンの数平均分子量は約1500）204.0gと18%塩酸6.2gを入れておき、シリル化加水分解コラーゲンに対して0.2当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-13（商品名）〕0.46gを加えた後、マグネチックスターラーで55℃で2時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液5.5gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、55℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を濾過して不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が10%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を234.2g得た。

【0059】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分析の結果を図2に示すが、図2から明らかなように、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分子量約20000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約50000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解コラーゲンとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0060】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解コラーゲンをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250cm<sup>-1</sup>付近のSi-CH<sub>3</sub>に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm<sup>-1</sup>付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

#### 【0061】実施例3

シリル化加水分解シルクとメチルトリエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物（当量比=1:0.6:0.2）の製造

物（当量比=1:0.6:0.2）の製造

【0062】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解シルク（N-[2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解シルク）（加水分解シルクの数平均分子量は約350）200.0gと18%塩酸18.4gを入れておき、シリル化加水分解シルクに対して0.6当量のメチルトリエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-13（商品名）〕7.65gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04（商品名）〕3.0gを加えた後、マグネチックスターラーで60℃で3時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液18.0gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、60℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を透析用セロファンチューブに入れ、水道水流水中で12時間透析を行って脱塩した。脱塩処理液を減圧濃縮し、濾過により不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が20%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を114.8g得た。

【0063】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分析の結果を図3に示すが、図3から明らかなように、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解シルクのゲル濾過分子量約10000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約48000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解シルクとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0064】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解シルクをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では1250cm<sup>-1</sup>付近のSi-CH<sub>3</sub>に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm<sup>-1</sup>付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

#### 【0065】実施例4

シリル化加水分解ケラチンとジメチルジエトキシシランおよびテトラエトキシシランの加水分解物との共重合組成物（当量比=1:0.3:0.2）の製造

【0066】300mlのビーカーに、あらかじめシリル化加水分解ケラチン（N-[2-ヒドロキシ-3-(3'-メチルジヒドロキシシリル)プロポキシ]プロピル加水分解ケラチン）（加水分解ケラチンの数平均分子量は約1000）78.0gと精製水122.0gおよび18%塩酸10.3gを入れておき、シリル化加水分解ケラチンに対して0.3当量のジメチルジエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-22（商品名）〕1.64gと0.2当量のテトラエトキシシラン〔信越化学工業製KBE-04（商品名）〕1.56gを加えた

後、マグネチックスターラーで60℃で2時間攪拌した。つぎに、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム水溶液10.0gを滴下してpHを6.5に調整し、さらに、60℃で16時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液を透析用セロファンチューブに入れ、水道水流水中で12時間透析を行って脱塩した。脱塩処理液を減圧濃縮し、濾過により不溶物を除いた後、水を加えて固形分濃度が20%になるように調整し、ついで、80℃で1時間加熱滅菌後除菌濾過を行い、シリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物を61.5g得た。

【0067】得られた共重合組成物および原料のシリル化加水分解ケラチンのゲル濾過分析の結果を図4に示すが、図4から明らかなように、得られた共重合組成物では、原料のシリル化加水分解ケラチンのゲル濾過分子量約12000のピークが減少し、ゲル濾過分子量約52000付近に別なピークが認められ、シリル化加水分解ケラチンとシラン化合物が共重合していることが確認された。

【0068】また、得られた共重合組成物およびその原料であるシリル化加水分解ケラチンをそれぞれFT-IRで分析して比較したところ、共重合組成物では125

0cm<sup>-1</sup>付近のSi-CH<sub>3</sub>に起因すると思われるピークが増強され、また、Si-Oに起因すると考えられる1100cm<sup>-1</sup>付近のピークが検出され、共重合組成物がSi-O-Si結合を有していることが確認された。

【0069】〔被膜強度試験〕上記実施例1~4のシリル化ペプチド-シラン化合物共重合体とそれぞれの原料であるシリル化ペプチドの被膜強度を比較した。

【0070】試験は、JISの塗料一般試験、鉛筆引っかき試験法(JIS K5400、6.14)に準じて行なった。すなわち、有効成分濃度が10%になるように調整した試料2gを直径9cmのステンレス皿に均一に塗布し、105℃で1時間乾燥させた後、25℃で相対湿度49%のデシケータ中に24時間保存した後、試験用膜とし、JIS9H~9Bの硬度の異なる鉛筆で、加重30g、速度1mm/秒で試験用膜を引っかき、傷がつかなかった最も硬い鉛筆硬度をその膜の膜強度とした。なお、試験は相対湿度58%の環境下で行った。試験の結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

|                       | 膜強度 (鉛筆硬度) |
|-----------------------|------------|
| 実施例1の共重合組成物           | H          |
| 実施例1の原料のシリル化加水分解コラーゲン | F          |
| 実施例2の共重合組成物           | B          |
| 実施例2の原料のシリル化加水分解コラーゲン | 3B         |
| 実施例3の共重合組成物           | 3H         |
| 実施例3の原料のシリル化加水分解シルク   | 4B         |
| 実施例4の共重合組成物           | 4H         |
| 実施例4の原料のシリル化加水分解ケラチン  | 3H         |

【0072】表1に示すように、実施例1~4のいずれのシリル化ペプチド-シラン化合物共重合体も、それぞれの原料であるシリル化ペプチドに比べて、強度の高い被膜を形成することが明らかであった。特にシリル化加水分解シルクを原料に用いた実施例3の共重合組成物は非常に硬い被膜を形成した。

【0073】〔毛髪へのウェーブ効果試験〕実施例1~

4で製造したシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物とそれぞれの原料であるシリル化ペプチドの毛髪へのセット効果をウェーブ効率ウェーブ保持率で比較した。

【0074】実施例1~4のシリル化ペプチド-シラン化合物共重合組成物およびそれぞれの原料のシリル化ペプチドは、その有効成分濃度(固形分濃度)が5%にな

るように調整して使用した。

【0075】試験方法は、次の通りである。まず、毛髪10本を一束とし、その毛根側を揃えてテープで固定し、長さを250mmに揃える。毛束は40℃の20倍量の2%ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液に15分間浸漬して洗浄し、水道水流水中で5分間ゆすいだ後、さらに10倍量のイオン交換水に5分間浸漬するゆすぎを2回繰り返した後風乾しておく。カール用ロッドには直径10mmで長さ150mmのガラス管を使用し、あらかじめ10mmごとに印をつけておく(反対側にも5mmずらして印をつける)。そして、図5に示すように、一定の張力で毛束をカールできるように毛束の毛先側に31.5gのクリップ式の錘を付け、ロッド上の印の上を通るように毛束を巻き付け、両端を輪ゴムで固定する。

【0076】上記のようにしてロッドに巻き付けた毛束に有効成分濃度5%の上記各試料をそれぞれ別々に0.2gずつ塗布し、毛髪によくなじませた後、80℃の恒温槽で15分間乾燥し、ウェーブ毛を形成した。その後、上記ウェーブ毛をロッドから外し、形成されたカールの波長を測定し、処理直後のウェーブ効率を算出した。ついで、毛束を相対湿度70%の恒温槽中に毛先が下になるように吊して保存し、1時間、2時間、4時間および20時間後のウェーブの波長を測定し、ウェーブ

効率およびウェーブを保持率を算出した。

【0077】なお、波長および波数の測定は、図6に示すように、両端のウェーブを除き、第2番目の波の頂点と終わりから第2番目の頂点との間の距離を左右とも測定する。上記左右の第2番目の波の頂点から終わりから第2番目の頂点までの距離を $L_1$ 、 $L_2$ とし、 $L_1$ と $L_2$ の間にある波の数をそれぞれ $n_1$ 、 $n_2$ とし、平均波長( $L$ )を下式によって求める。

【0078】

$$\text{平均波長}(L) = \frac{L_1 + L_2}{n_1 + n_2}$$

【0079】ロッドそのものの波長(直径)は10mmであるから、ウェーブ効率は次式により求められる。

【0080】

$$\text{ウェーブ効率}(\%) = \frac{10}{L} \times 100$$

【0081】また、セット処理後のウェーブ効率と、一定時間恒温槽に保存した後、求めたウェーブ効率の比から、次式に示すように、ウェーブ保持率が求められる。

【0082】

$$\text{ウェーブ保持率}(\%) = \frac{\text{一定時間後のウェーブ効率}}{\text{ウェーブ処理後のウェーブ効率}} \times 100$$

【0083】上記のようにして求めたウェーブ効率およびウェーブ保持率を表2～表3に示す。なお、表中ではスペースの関係で、実施例1～4の原料のシリル化ペプチドを実施例1～4の原料とのみ記すが、各実施例の原料のシリル化ペプチドは下記の通りである。

実施例1の原料のシリル化ペプチド；シリル化加水分解コラーゲン

実施例2の原料のシリル化ペプチド；シリル化加水分解

コラーゲン

実施例3の原料のシリル化ペプチド；シリル化加水分解シルク

実施例4の原料のシリル化ペプチド；シリル化加水分解ケラチン

【0084】

【表2】

|                     |            | 処理直後  | 経過時間 (時間) |       |       |       |
|---------------------|------------|-------|-----------|-------|-------|-------|
|                     |            |       | 1         | 2     | 4     | 20    |
| 実施例1<br>の共重合<br>組成物 | ウェーブ効率(%)  | 66.67 | 35.30     | 31.58 | 31.58 | 31.58 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 52.95     | 47.37 | 47.37 | 47.37 |
| 実施例1<br>の原料         | ウェーブ効率(%)  | 60.61 | 30.61     | 29.13 | 28.57 | 27.27 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 50.50     | 48.06 | 47.14 | 44.99 |
| 実施例2<br>の共重合<br>組成物 | ウェーブ効率(%)  | 62.50 | 41.67     | 40.00 | 38.96 | 36.14 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 66.67     | 64.00 | 62.34 | 57.82 |
| 実施例2<br>の原料         | ウェーブ効率(%)  | 60.61 | 28.57     | 27.27 | 26.09 | 25.00 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 47.14     | 44.99 | 43.05 | 41.25 |

|                     |            | 処理直後  | 経過時間 (時間) |       |       |       |
|---------------------|------------|-------|-----------|-------|-------|-------|
|                     |            |       | 1         | 2     | 4     | 20    |
| 実施例3<br>の共重合<br>組成物 | ウェーブ効率(%)  | 66.67 | 37.50     | 31.58 | 30.61 | 29.13 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 56.25     | 47.37 | 45.00 | 43.69 |
| 実施例3<br>の原料         | ウェーブ効率(%)  | 64.52 | 27.78     | 27.27 | 26.09 | 25.64 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 43.06     | 42.27 | 40.44 | 39.74 |
| 実施例4<br>の共重合<br>組成物 | ウェーブ効率(%)  | 64.52 | 44.11     | 42.86 | 40.00 | 33.33 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 68.37     | 66.43 | 62.00 | 51.66 |
| 実施例4<br>の原料         | ウェーブ効率(%)  | 62.50 | 36.59     | 33.33 | 32.26 | 29.13 |
|                     | ウェーブ保持率(%) | -     | 58.54     | 53.33 | 51.62 | 46.61 |

【0086】表2～表3に示すように、実施例1～4の共重合組成物は、それぞれの実施例の原料のシリル化ペプチドに比べて、高いウェーブ効率を示し、また、処理毛束を相対湿度70%という高湿度の条件下に20時間保存した後も高いウェーブ保持率を有していて、実施例1～4の共重合組成物を毛髪に適用して加熱処理することにより得られる毛髪に対するセット力が、実施例1～4の共重合組成物の原料であるシリル化ペプチドの毛髪に対するセット力に比べて、優れていることが明らかであった。

【0087】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のシリル化加水分解コラーゲン－シラン化合物共重合組成物とその原料のシリル化加水分解コ

ラーゲンのゲル濾過分析の結果を示す図である。

【図2】実施例2のシリル化加水分解コラーゲン－シラン化合物共重合組成物とその原料のシリル化加水分解コラーゲンのゲル濾過分析の結果を示す図である。

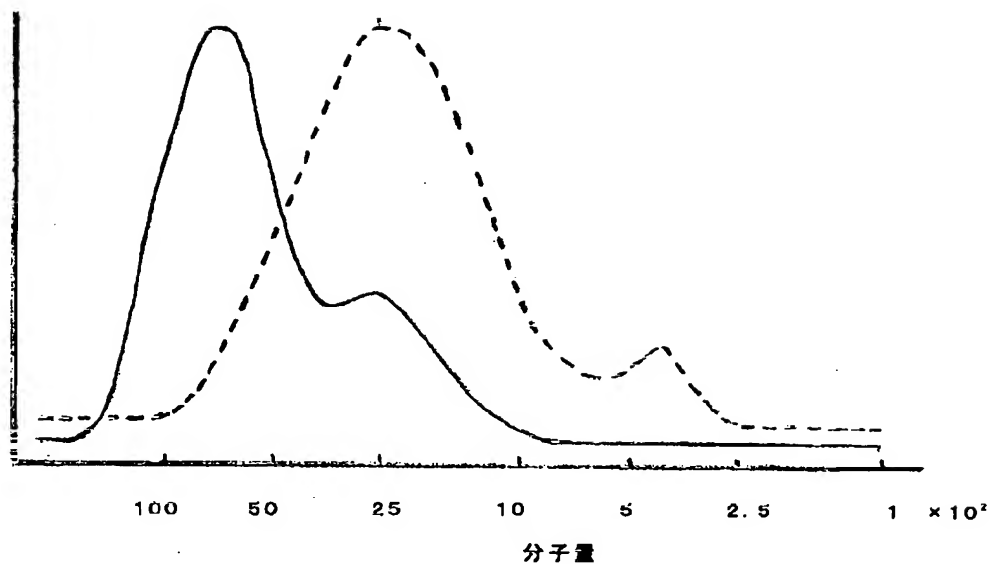
【図3】実施例3のシリル化加水分解シルク－シラン化合物共重合組成物とその原料のシリル化加水分解シルクのゲル濾過分析の結果を示す図である。

【図4】実施例4のシリル化加水分解ケラチン－シラン化合物共重合組成物とその原料のシリル化加水分解ケラチンのゲル濾過分析の結果を示す図である。

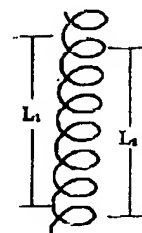
【図5】ウェーブ効率、ウェーブ保持率を測定する毛束の作製法を模式的に示した図である。

【図6】ウェーブ処理後の毛束の様子を模式的に示した図である。

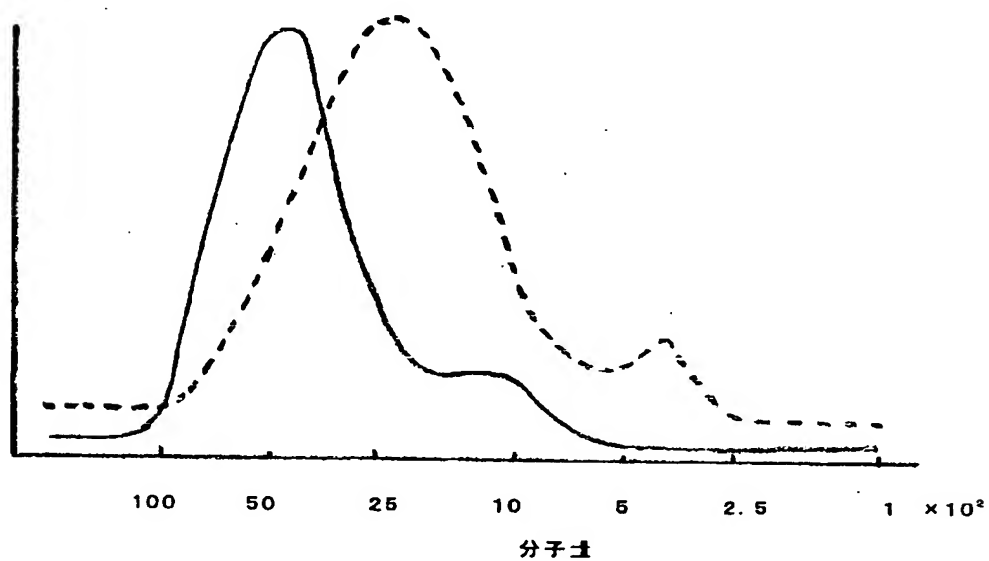
【图1】



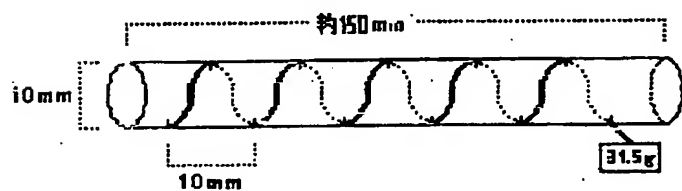
【图6】



【图2】

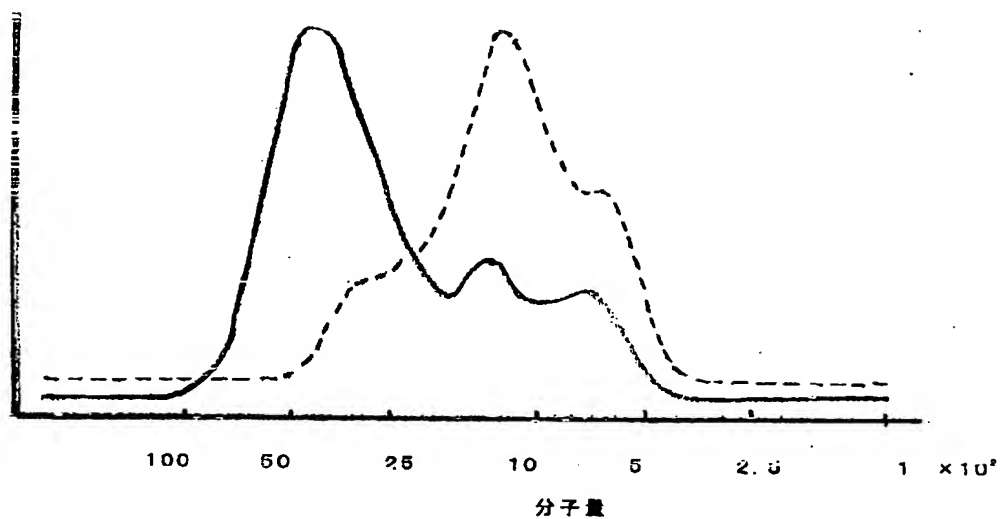


【图5】

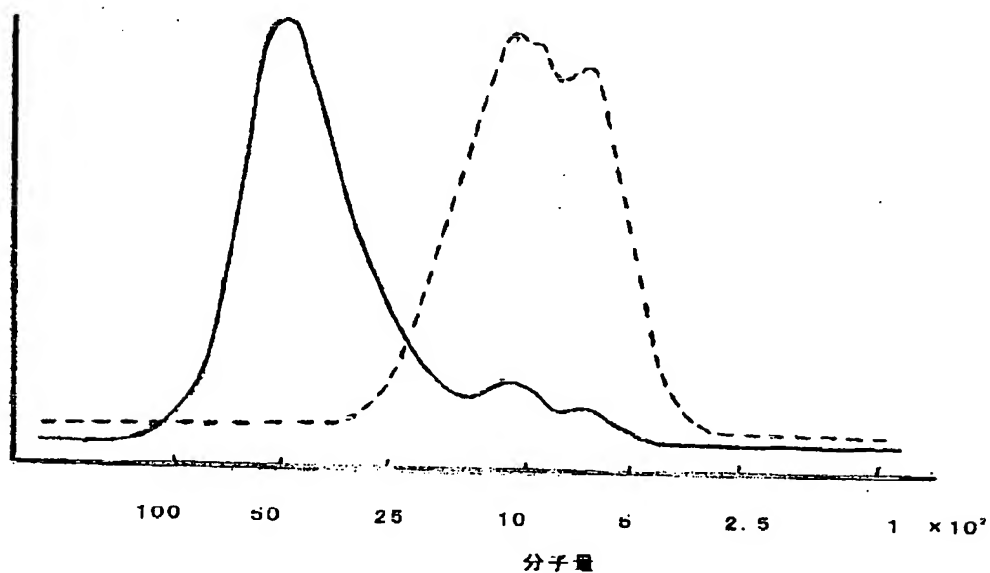


(特 5) 02-121117 (P2002-121117A)

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 安達 敬  
大阪府東大阪市布市町1丁目2-14 株式  
会社成和化成内

Fターム(参考) 4C083 AD161 AD162 AD411 AD432  
AD442 AD452 CC32 CC34  
DD23 DD27 EE25 EE28 EE29  
FF01



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**